Die quantative Bestimmung des Zirkoniums.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Magdalene Hüniger

aus Eisenberg (S.-A.)

Tag der Promotion: 6. Juni 1919

Referenten:

Prof. Dr. Beckmann

Prof. Dr. Gabriel

Emil Ebering, Berlin NW 7 Mittelstr. 26

Einleitung.

Das Zirkonium, das vor noch nicht allzu langer Zeit zu den selteneren Elementen gerechnet wurde, ist, seitdem seine technische Verwendung in größerem Maßstabe in Frage kam, in ausgedehnten Lagern in Brasilien, im Staate Sao Paulo gefunden worden. Dort kommt es vorzugsweise in der Form von mehr oder weniger reinem Zirkonoxyd vor und zwar in nierenförmiger, glaskopfartiger Ausbildung, ferner in rundgeschliffenen Geröllsteinen (Favas) und schließlich, und zwar in der Hauptsache, in dichten Bruchsteinen von wechselndem Zirkongehalt.[1] Abgesehen von diesem Ausgangsmaterial benutzt die chemische Technik noch die Rückstände des zur Darstellung des Thoriums dienenden brasilianischen Monazitsandes, die im wesentlichen aus Zirkonsilikat (Zirkon) bestehen, wenn Titaneisen und Magneteisen durch magnetische Aufbereitung vorher entfernt wurden. Die genaue quantitative analytische Bestimmung des Zirkoniums in den genannten Rohmaterialien (Zirkonerde und Zirkon-

1. Schilling, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche, 1904. — Böhm, Chem. Ind. 29 (1906), Nr. 13 u. 14. — Brögger, Ztschr. f. Kristallogr. u. Mineralog. 16 (1890). — Hussak, Jahrb. f. Nature, London, 46, (1892) 429. — Fletscher, Mineral Magazin a. Journal of the Mineral Society, London 10 (1899) 148. — Hussak, Tschermaks mineralog. u. petrograph. Mitteilungen, Wien 18 (1894) 339. — Hussak und Reitinger, Ztschr. f. Kristallogr. 37 (1903) 568, 38, 550.

sand) hat seit der Ausbreitung der auf der Verarbeitung des Zirkoniums beruhenden Industrien[2] ein immer erhöhtes Interesse gewonnen. Im Zusammenhang hiermit ist auch die Bestimmung der gleichzeitig mit dem Zirkonium in den natürlichen Produkten vorkommenden Bestandteile, insbesondere die des Eisens und des Titans von Wichtigkeit, weil gerade diese beiden Stoffe die Eigenschaften der aus den Rohprodukten zu gewinnenden Materialien, seien es Glasuren, Emaillen oder feuerfeste Gerätschaften, in erheblicher Weise zu beeinflussen vermögen. Infolgedessen müssen die Analysen, die für den Handel und die Bewertung der Rohprodukte maßgebend sein sollen, genaue Bestimmungen des Zirkoniums, des Eisens und Titans und außerdem der Kieselsäure und des Aluminiums enthalten. Schließlich kann bei Zirkonsanden aus Monazitsand noch die Bestimmung kleiner Mengen Thorium hinzukommen. Dem so gekennzeichneten praktischen analytischen Bedürfnis ist in neueren Arbeiten, die diesem Gegenstande etwa gewidmet wurden, nur unvollkommen Rechnung getragen worden.

Tatsächlich war bis vor kurzem eine Einigung über den Wert der in Frage kommenden Methoden, über die beste Art ihrer Ausführung und über ihre zweckmäßigste Kombination noch nicht erzielt. Diese Lücke auszufüllen war die von Prof. R. J. Meyer angeregte Arbeit von Heinrich Pape[3] „Die quantitative Analyse von Zirkonmineralien" bestimmt, die das Thema in gründlicher Weise behandelt. Es hat sich aber bei vielfacher Benutzung der von Pape gegebenen Vorschriften das Bedürfnis herausgestellt, einige bisher unerledigt gebliebene Punkte noch aufzuklären und außerdem, wenn möglich, den Gang der dort gegebenen,

2. Böhm, Die Verwendung der seltenen Erden, Leipzig 1913.

3. Heinrich Pape, Die quantitative Analyse von Zirkoniummineralien, Inaug.-Diss. Berlin 1917.

etwas schwerfälligen und mühsamen Methode zu verkürzen und zu vereinfachen. Dieser Aufgabe ist die vorliegende Arbeit gewidmet.

Die Methode von H. Pape.

Die Abscheidung des Zirkoniums geschieht nach Pape mit Natrium- oder Ammoniumphosphat aus stark schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung. Die Möglichkeit dieses Verfahrens war schon früher bekannt,[4] doch hat Pape zuerst den Säuregrad und die anderen Bedingungen, die zur quantitativen Fällung und gleichzeitigen Trennung von Eisen und Aluminium eingehalten werden müssen, genau festgelegt. Eine zweite wesentliche Frage betraf die Ueberführung des gefällten Zirkoniumphosphats in wägbare Form. Es wurde gezeigt, wie auch schon von früheren Bearbeitern[5] dieser Frage erkannt worden war, daß beim Glühen des Phosphatniederschlages nicht reines Pyrophosphat entsteht, und daß auch die empfohlenen Korrektionsfaktoren für genauere Bestimmungen bei größeren Mengen Substanz unbrauchbar sind. Man muß daher das Phosphat mit Alkali zersetzen und das so erhaltene Hydroxyd zunächst in Salzsäure lösen, dann mit Ammoniumthiosulfat fällen, das gebildete Zirkoniumthiosulfat mit Salzsäure zersetzen und schließlich noch einmal mit Ammoniak fällen, ein jedenfalls sehr umständliches Verfahren. Die Einschiebung der Thiosulfatfällung erwies sich bei genaueren Bestimmungen deshalb als unerläßlich, weil das bei der Zersetzung des Phosphats

4. Noyes, Bray und Spaer, Journ. of Amer. Chem. Soc. 30 (1908) 516. — Biltz und Meklenburg, Ztschr. f. angew. Chem. 25 (1912) 2110.

5. Hillebrand-Wilke-Dörfurt, Die Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine, Leipzig 1910. S. 144. — Ruff und Lauschke, Ztschr. f. anorg. Chem. 86 (1914) 199.

adsorbierte Alkali dem Niederschlage so fest anhaftet, daß es durch eine einfache Umfällung mit Ammoniak und sorgfältiges Auswachsen nicht entfernt werden kann. Diese und ähnliche Adsorptionserscheinungen spielen in der gesamten Chemie des Zirkoniums eine sehr wesentliche Rolle, ein Umstand, der bisher noch nicht genügend beachtet zu sein scheint. An diesem Punkte setzt die vorliegende Arbeit ein.

Sie beschäftigt sich zunächst mit der Fällung des Zirkoniums aus mehr oder weniger stark alkalihaltiger Lösung und geht dann zu einer näheren Untersuchung der Bedeutung der Fällung mit Thiosulfat über. Im Anschluß hieran wird eine Vereinfachung des von Pape angegebenen Ganges der Analyse von Zirkonmineralien versucht im Zusammenhange mit den neuerdings von Schiötz vorgeschlagenen Abänderungen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit einer grundsätzlich anderen Methode der Zirkonfällung, nämlich der Abscheidung mit Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron) und der Trennung des Zirkoniums von den in Frage kommenden begleitenden Elementen Eisen, Aluminium, Titan und Thorium.

I.

Fällung und Scheidung des Zirkoniums mit Phosphat.

1. Fällung mit Ammoniak aus einer Natriumsalze enthaltenden Lösung.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, spielt der Natriumgehalt einer Zirkoniumlösung für das Resultat der Fällung mit Ammoniak eine wesentlichere Rolle, als bisher wohl erkannt worden ist.

Um zunächst festzustellen, welchen Einfluß das Gefäßmaterial auf die Reinheit der Fällung ausübt, wurden vergleichende Fällungen im Becherglase einerseits und in

einer Platinschale andererseits ausgeführt. Wie das Ergebnis zeigt, ist ein Einfluß in dieser Beziehung nicht zu erkennen.

20 ccm einer Zirkoniumchloridlösung mit Ammoniak in üblicher Weise in der Siedehitze gefällt, ergaben:

1. in Glas: 0,2008 g ZrO_2
2. in Platin: 0,2012 g ZrO_2

Die Zirkoniumlösung wurde nunmehr mit Chlornatrium in verschiedenen Konzentrationen versetzt, mit Ammoniak gefällt und möglichst bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen.[1]

Fällung von Zirkoniumhydroxyd in Gegenwart von Natriumchlorid.

Angewandt ZrO_2 in g	g NaCl auf 200 ccm Lsg.	Gefunden ZrO_2 g	Differenz
0,2012	20	0,2118	+ 0,0106
0,2012	10	0,2068	+ 0,0056
0,2405	10	0,2446	+ 0,0041
0,2405	10	0,2510	+ 0,0105
0,2405	10	0,2430	+ 0,0025
0,2012	4	0,2067	+ 0,0055

Wie ersichtlich, sind die Werte für das gefundene Zirkoniumoxyd viel zu hoch. Im Zusammenhange hiermit fand man in dem geglühten Oxyd nach Aufschluß mit Soda eine erhebliche Chlorreaktion.

Ein ähnliches Ergebnis erhielt man, wenn man zu der

1. Es liegt in der Natur der hier beobachteten Adsorptionserscheinungen, daß ein völliges Auswaschen nicht möglich ist. Es werden eben bei fortgesetztem Waschen immer wieder kleine Mengen des adsorbierten Chlornatriums herausgelöst.

Zirkoniumlösung Chlorammonium hinzugab, doch war die Differenz zur angewandten Menge hier kleiner.

Angewandt ZrO_2 in g	g NaCl auf 200 ccm Lsg.	Gefunden ZrO_2 g	Differenz
0,2012	10	0,2026	+ 0,0014
0,2012	5	0,2036	+ 0,0024

In Bezug auf die Natur dieser Erscheinungen ist folgende Beobachtung von Wichtigkeit. Gießt man eine Zirkoniumlösung in eine Chlornatriumlösung ein, so scheidet sich beim Erhitzen des Gemisches ein flockiger Niederschlag aus. Dieser entsteht auch umgekehrt, wenn eine heiße Zirkoniumlösung mit Chlornatrium versetzt wird. Das mehr oder weniger starke Auftreten des Niederschlages hängt von der Konzentration und der Temperatur der Lösung ab, wie insbesondere aus den Arbeiten von Ruer[2] bekannt ist, sind die Lösungen des Zirkoniumchlorids weitgehend hydrolytisch gespalten, wie schon aus der Tatsache hervorgeht, daß selbst aus salzsauren konzentrierten Lösungen stets das Oxychlorid $ZrOCl_2 8H_2O$ sich ausscheidet. Auch das starke Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit mit Temperatur und Verdünnung weist auf solche hydrolytische Vorgänge hin. Die fällende Wirkung des Chlornatriums auf Zirkoniumlösung beruht demnach auf einer Ausflockung des kolloidal gelösten Hydroxyds, welches seinerseits gelöste Salze mit großer Begierde adsorbiert und sie mit Zähigkeit festhält. Dieser Sachverhalt erklärt die Tatsache zur Genüge, daß die Fällung chlornatriumhaltiger Zirkoniumlösungen mit Ammoniak auch nach sorgfältigem Auswaschen stets ein zu hohes Resultat ergibt. Dies ist natürlich auch der Fall, wenn man die Bil-

2. Rudolf Ruer, Ztschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 87; 43 (1905) 85 u. 282; 46 (1905) 456. — Rudolf Ruer und Max Levin, Ztschr. f. anorg. Chem. 46 (1905) 449.

dung eines Niederschlages vor dem Zusatz des Ammoniaks durch Wahl einer geeigneten Konzentration vermeidet.

a) Zirkoniumsulfatlösung mit Natriumchlorid.

Angew. ZrO_2 g aus $ZrO(SO_4H)_2 3H_2O$	g NaCl auf 200 ccm Lösg.	Gef. ZrO_2 in g	Differenz
0,2813	5,0	0,2958	+ 0,0145
0,2813	7,5	0,2954	+ 0,0141
0,3515	7,5	0,3718	+ 0,0203

b) Zirkoniumchloridlösung mit Natriumsulfat.

Angew. ZrO_2 g aus $ZrOCl_2 8H_2O$	g Glaubersalz auf 200 ccm Lösg.	entsprechend g Na_2SO_4	Gef. ZrO_2 in g	Differenz
0,2405	22,7	10	0,2441	+ 0,0036
0,2405	22,7	10	0,2564	+ 0,0159
0,2405	11,4	5	0,2414	+ 0,0009

Eigentümlicherweise bleibt dieser Fehler auch bestehen, wenn man das Zirkonium statt aus salzsaurer aus schwefelsaurer Lösung fällt.

Auch wenn man die Gegenwart von Chlorionen ganz vermeidet, so daß eine Adsorption von Natriumchlorid nicht stattfinden kann und die Lösung außer dem Zirkonium nur Alkali und zwar in Form von Sulfaten gelöst enthält, ergibt die Bestimmung des mit Ammoniak gefällten Zirkoniumhydroxyds zu hohe Resultate.

Zirkoniumsulfatlösung mit Natriumsulfat.

Angew. ZrO_2 g aus $ZrO(SO_4H)_2 3H_2O$	g Glaubersalz auf 200 ccm Lösung	entspr. g Na_2SO_4	Gef. ZrO_2 g	Differenz
0,2813	11,4	05	0,2844	+ 0,0031
0,2813	22,7	10	0,2898	+ 0,0085
0,3515	22,7	10	0,3532	+ 0,0017

Es fragte sich nun, ob man durch Wiederauflösen und Umfällen des mit Chlor beladenen Niederschlages das Hydroxyd reinigen könne. Wie die folgenden Bestimmungen zeigen, ist dies nicht der Fall. Der zweimal gefällte Niederschlag — das zweite Mal aus chlornatriumfreier Lösung — erweist sich als nicht wesentlich reiner als der einmal gefällte.

Angew. ZrO_2 in g	gNaCl auf 200 ccm Lösung	Gef. ZrO_2 g nach 2 mal. Fällung mit Ammoniak	Differenz
0,2012	10	0,2067	+ 0,0055
0,2405	10	0,2422	+ 0,0017
0,3006	7,5	0,3030	+ 0,0024
0,2012	5	0,2058	+ 0,0046
0,6012	5	0,6134	+ 0,0122

Hieraus ergibt sich, daß es tatsächlich nicht möglich ist, das Zirkonium aus einer stärker alkalihaltigen Lösung in reinem Zustande mit Ammoniak direkt auszufällen. Man hat dann vielmehr stets zu hohe Resultate zu gewärtigen. Derartige Adsorptionserscheinungen treten zwar bei dem Gel des Zirkoniumhydroxyds mit besonderer Deutlichkeit auf, sie mögen aber auch bei anderen Kolloidniederschlägen in viel weiterem Umfange stattfinden als bisher bekannt ist. Dies zeigen z. B. die folgenden Versuche einer Aluminiumhydroxydfällung aus einer Natriumchlorid enthaltenden Lösung. Auch Wiederauflösen des Niederschlages und nochmaliges Fällen aus nunmehr natriumchloridfreier Lösung ergibt noch immer ein zu hohes Resultat.

a) Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak einmal gefällt.

Angew. Al_2O_3 in g	gNaCl auf 200 ccm Lösg	Gef. Al_2O_3	Differenz
0,1389	10	0,1462	+ 0,0073
0,2775	10	0,2902	+ 0,0127
0,2775	5	0,2834	+ 0,0059

b) Aluminiumhyroxyd mit Ammoniak zweimal gefällt.

0,2775	5	0,2786	+ 0,0011

2. Fällung des Zirkoniums mit Natrium oder Ammoniumthiosulfat.

Wie erwähnt, erweist sich nach den Erfahrungen Papes die Einschiebung einer Thiosulfatfällung zwischen die Phosphat- und Ammoniakfällung als notwendig. Es ist aber die Frage nicht hinreichend geklärt, ob man nicht von der Phosphatfällung überhaupt absehen kann, d. h. nicht die Fällung mit Ammoniumthiosulfat in Verbindung mit der Ammoniakfällung an und für sich schon ein befriedigendes Rusultat liefert. Daß sich Zirkonium mit Thiosulfat quantitativ abscheiden läßt, hat Pape vollkommen klargestellt. Er hat auch die Bedingungen, unter denen die Fällung vorzunehmen ist, durch eingehende Versuche abgeleitet, so daß über diesen Punkt kein Zweifel besteht. Unklar ist dagegen, inwieweit eine vollkommene Trennung des Zirkoniums von Eisen und den anderen Bestandteilen, die bei der Analyse von Zirkonmineralien in Betracht kommen, möglich ist.

Die Methode der analytischen Fällung mit Thiosulfaten rührt von Chancel[1] her, in ihrer Anwendung auf das

1. Chancel, Compt. rend. 46 (1858) 987.

Problem der Trennung vom Eisen und Aluminium. Auf derselben Grundlage versuchte dann Stromeyer[2] die Trennung des Zirkoniums und Titans einerseits, vom Eisen andererseits. Einige Jahre später hat dann Gibbs[3] besonders die Angaben Chancels nachgeprüft und in mehrfacher Hinsicht eingeschränkt. Es sei dann in dieser Beziehung noch hingewiesen auf eine Arbeit von Norton,[4] in der die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf eine größere Reihe von Salzen verschiedener Elemente hauptsächlich unter dem Einfluß höheren Druckes studiert wird. Es ergibt sich, daß Zirkonium und Titan schon bei gewöhnlichem Druck vollständig ausfallen, während Aluminium erst bei höherem Druck gefällt werden kann. Ferner ist bekannt,[5] daß auch Thorium durch Thiosulfat vollständig gefällt wird. Allgemein gesagt ist die Fällung eine vollständige bei den Gliedern der vierten Gruppe des periodischen Systems, deren Salze zur hydrolytischen Spaltung neigen.

a) Trennung des Zirkoniums vom Eisen mittels Thiosulfat.

Schon Chancel fand, daß die Trennung des Eisens vom Aluminium mit Thiosulfat eine vollständigere ist, wenn das Eisen in der Ferroform vorliegt. Dieselbe Erfahrung machte Pape bei der Trennung des Zirkoniums vom Eisen

2. Stromeyer, Lieb. Ann. 113 (1860) 127.

3. W. Gibbs, Ztschr. f. analyt. Chem. 3 (1864) 387.

4. Norton, Ztschr. f. anorg. Chem. 28 (190) 223.

5. Hintz und Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 35 (1896) 543. — Hintz und Weber, Ztschr. f. analyt. Chem. 36 (1897) 30 u. 678. — Fresenius und Hintz, Ztschr. f. analyt. Chem. 35 (1896) 525. — Lenz, Ztschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 302. — Norton, Ztschr. f. anorg. Chem. 28 (1901) 223.

mittels Ammoniumphosphat. Es liegt dies natürlich daran, daß Ferrisalze in viel höherem Grade zur hydrolytischen Spaltung neigen als Ferrosalze und darum bei der Thiosulfatfällung leichter mitgefällt werden als letztere. Es wurde deshalb auch bei den vorliegenden Bestimmungen von vornherein das Eisen in der Ferroform angewandt.

Das Gemisch einer Lösung von Zirkoniumoxychlorid $ZrOCl_2 8H_2O$ und einer Lösung von Mohrschem Salz wurde in der Kälte neutralisiert bis zur beginnenden Trübung, dann das Zirkonium mit Thiosulfat gefällt und zwar nach folgenden zwei Arbeitsweisen.

a) Die neutrale Lösung wurde erhitzt, die entstehende Trübung durch etwas Salzsäure klar gelöst und dann kochend mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumthiosulfat gefällt.

b) Die neutrale Lösung wurde in der Kälte mit Thiosulfat versetzt und dann gekocht.

Der Niederschlag wurde dann durch Kochen mit Salzsäure zersetzt, das Zirkonium mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen. Das geglühte Zirkoniumoxyd, das in Säuren völlig unlöslich ist, wurde mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die Lösung durch Titrieren mit Kaliumpermanganat auf Eisen geprüft.

	Angew. ZrO in g	Angew. Fe_2O_3 in g	Gef. ZrO_2	Differenz	Fe_2O_3 g adsor. im Niederschlag
a)	0,3006	0,1927	0,3022	+ 0,0016	0,0015
	0,3006	0,1927	0,3027	+ 0,0021	0,0018
b)	0,4880	0,1559	0,4898	+ 0,0018	0,0016

Diese Versuche zeigen, daß bei einer einmaligen Fällung mit Thiosulfat der Zirkoniumniederschlag nicht frei von Fe_2O_3 erhalten werden kann.

Deshalb wurde die Thiosulfatfällung noch einmal wiederholt. Der Thiosulfatniederschlag wurde mit Salzsäure zersetzt, die Lösung neutralisiert, wieder mit Thiosulfat gefällt und weiter behandelt wie oben.

Angew. ZrO_2 in g	Angew. Fe_2O_3 in g	Gef. ZrO_2	Differenz	g Fe_2O_3 adsorb. im Niederschlag
0,2420	0,1496	0,2418	— 0,0002	0,0
0,2420	0,1496	0,2421	+ 0,0001	0,0

Nach einer zweimaligen Fällung mit Thiosulfat erhält man demnach einen eisenfreien Niederschlag von Zirkoniumoxyd.

Eine Trennung des Zirkoniums vom Eisen mit Thiosulfat ist also wohl möglich.

b) Versuche zur Trennung von Zirkonium und Aluminium vom Eisen mittels Thiosulfat.

Hauptbedingung für eine quantitative Fällung des Zirkoniums mittels Thiosulfat ist es, daß die Lösung nahezu neutral ist, weil selbst aus schwachsaurer Lösung das Zirkonium nicht vollständig ausfällt. Unter diesen Umständen wird aber, wie bekannt, das Aluminium zum mindesten zum Teil mitgefällt. Es war also von vornherein nicht anzunehmen, daß man auf diese Weise Aluminium vom Zirkonium würde trennen können. Dagegen schien eine Trennung dieser beiden Elemente vom Eisen denkbar, wenn es gelang, die Bedingungen so zu treffen, daß das Aluminium mit dem Zirkonium zusammen quantitativ in den Niederschlag ging.

Bei den dahin zielenden Versuchen ergaben sich schon von Anfang an gewisse Schwierigkeiten. Mischte man klare Lösungen von Zirkoniumchlorid und Aluminiumsulfat, so

trat schon in der Kälte sofort eine starke Trübung auf, die beim Stehen und Erhitzen zunahm und durch Zugabe von Säure nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Es scheidet sich nämlich unter diesen Umständen ein kristallinisches basisches Zirkoniumsulfat aus. Versucht man, eine solche trübe Lösung durch Kochen mit Thiosulfat umzusetzen, so klärt sich dieselbe nicht und die Fällung ist unter allen Umständen auch in Bezug auf Zirkonium eine unvollständige. Versuche durch weitgehende Abstumpfung der Lösung zu einer vollkommenen Ausfällung zu gelangen, führten nicht zum Ziele, da ein fester Neutralisationspunkt, auch mit Hilfe von Indikatoren nicht erkennbar war.

Vermeidet man die Gegenwart des Sulfations und geht von einer salzsauren Lösung von Zirkoniumchlorid und Aluminiumchlorid aus, so scheidet sich bereits beim Mischen der Lösung, jedenfalls aber beim Erhitzen derselben, auch wenn noch freie Säure vorhanden ist, Aluminiumhydroxyd aus. Man kann solche Lösungen also nicht neutralisieren und so die Bedingungen herstellen, die für die quantitative Abscheidung des Zirkoniums erforderlich sind.

Aus alledem ergibt sich, daß die Analyse von zirkoniumhaltigen Produkten (Mineralien usw.) durch Fällung mit Thiosulfat allein nicht durchgeführt werden kann. Man kann zwar das Zirkonium vom Eisen auf diesem Wege trennen, die Methode versagt aber bei Gegenwart von Aluminium; sie wird also in den meisten Fällen nicht brauchbar sein, da die natürlichen und technischen Produkte dieser Art wohl in den meisten Fällen neben Eisen auch Aluminium in mehr oder weniger großem Betrage enthalten.

Um diese Verhältnisse auch an einem praktischen Beispiel klarzustellen, wurde eine technische Zirkonerde, die bereits gewissen Reinigungsprozessen unterworfen war, einerseits nach der „reinen Thiosulfatmethode", andererseits zum Vergleich nach dem von Pape angegebenen Gange mittels

der Phosphatmethode analysiert. Dieses Verfahren ergibt, wie wir wissen, zuverlässige Werte. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

Analyse nach der Phosphatmethode.

Zirkonerde	ZrO_2	91,44 %
Kieselsäure	SiO_2	0,33 %
Tonerde	Al_2O_3	0,60 %
Eisenoxyd	Fe_2O_3	0,22 %
Titansäure	TiO_2	2,00 %
Kalk	CaO	1,45 %
Glühverlust		3,63 %
		99,67 %

Für die Ausführung der Thiosulfatmethode wurde nun die Zirkonerde mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Kieselsäure in der üblichen Weise abgeschieden und nun die schwefelsaure Lösung der basischen Bestandteile neutralisiert und nach Reduktion des Eisens zweimal mit Thiosulfat gefällt, der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Ammoniak gefällt. In einem anderen Falle wurde die schwefelsaure Lösung zuerst mit Ammoniak gefällt, worauf die ausgeschiedenen Hydroxyde in Salzsäure gelöst wurden. Die Thiosulfatfällung wurde dann in der neutralisierten Chloridlösung vorgenommen.

Auf diese Weise sollte Zirkonium, Aluminium und Titan zusammen gefällt und bestimmt werden, während das Eisen sich im Filtrat befindet.

Es wurde erhalten $ZrO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$

a) aus salzsaurer Lösung mit Thiosulfat gefällt
91,7 % 92,17 %

b) aus schwefelsaurer Lösung gefällt 87,06 %
Fe_2O_3 = 1,98 %

Nach der Phosphatmethode (Pape s. o.)

$ZrO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$	94,26 %
Fe_2O_3	0,22 %

Wie ersichtlich, bestätigt dieses Resultat die Tatsache, daß man durch Anwendung der Thiosulfatmethode allein bei zirkoniumhaltigen Mineralien nicht zu richtigen Resultaten kommen kann. In jedem Falle sind die Werte für Zirkonium + Aluminium + Titan wesentlich zu niedrig, die für Eisen zu hoch.

Es gelingt also auf diese Weise jedenfalls nicht, das Zirkonium vollständig auszufällen.

3. Versuche zur Trennung des Zirkoniums vom Titan und Thorium im Anschluß an die Phosphatmethode von Schiötz.

a) Trennung vom Titan durch Wasserstoffsuperoxyd.

Außer der von Pape ausgearbeiteten Phosphatmethode zur quantitativen Bestimmung des Zirkoniums in Zirkonmineralien ist vor kurzer Zeit von Schiötz eine Arbeit veröffentlicht worden,[1] die sich gleichfalls mit der quantitativen Abscheidung des Zirkoniums als Phosphat beschäftigt. Die Arbeitsweise ist eine etwas andere und kürzerer als bei Pape. Es bleibt aber noch festzustellen, ob diese Methode ebenso günstige Resultate liefert, als die von Pape ausgearbeitete.

Arbeitsweise nach Schiötz.

Während Pape hauptsächlich bemüht war, ein möglichst reines Zirkoniumoxyd, das frei von leicht anhaftenden Ver-

1. A. B. Schiötz, Tideskr. for Kemi, Farmaci og Terapi. 1. Dez. 1917, Nr. 23, S. 256.

unreinigungen, besonders frei von Alkali war, zur Wägung zu bringen und die Trennung des Zirkoniums vom Titan demgegenüber in den Hintergrund stellte, legt Schiötz den Hauptwert auf die Trennung dieser zwei Elemente voneinander.

„In einem Silbertiegel wird 1 g feingepulverter Sand mit wenig pulverisiertem trockenen Aetznatron gemischt und mit wenig Natriumsuperoxyd überschichtet. Man erwärmt vorsichtig und rührt die Masse, wenn sie zu schmelzen beginnt, mit einem Nickel- oder Silberspatel um. Man hält die Masse ca. 1 Stunde im Schmelzen und trägt während dieser Zeit zwei- bis dreimal eine kleine Menge Natriumsuperoxyd ein. Bevor man die Flamme entfernt, wird noch einmal eine kleine Portion Natriumsuperoxyd eingerührt. Darauf bringt man den Tiegel in ein Becherglas und setzt vorsichtig Wasser dazu, bis die Schmelze durchweicht ist. Es beginnt dabei eine lebhafte Sauerstoffentwicklung und die Masse verwandelt sich schnell in ein Pulver, so daß man den Tiegel herausnehmen und ihn abspülen kann. Nach Hinzufügen von konzentrierter Salzsäure entfernt man die Kieselsäure auf die übliche Weise durch Eindampfen. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Von einer eventuell entstandenen Abscheidung filtriert man ab, neutralisiert das Filtrat mit Soda und macht es durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure schwach sauer. Die Flüssigkeit bringt man dann in einen Maßkolben von 250 ccm Inhalt, versetzt sie mit Wasserstoffsuperoxyd, bis sich die Gelbfärbung nicht mehr ändert und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Zur Analyse pipettiert man ein Volumen heraus, das ungefähr 0,05 — 0,1 g ZrO_2 entspricht (eine größere Menge zu nehmen ist nicht ratsam, da das Zirkoniumphosphat schleimig und folglich unbequem zu filtrieren ist), setzt 10 ccm konz. Schwefelsäure dazu und ein wenig Wasserstoffsuperoxyd, verdünnt dann, bis etwa eine 10 %ige

schwefelsaurer Lösung entsteht und fällt das Zirkonium schließlich mit einer 10 %igen Natriumphosphatlösung aus. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, dekantiert man ihn dreimal und wäscht ihn dann auf dem Filter mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis das Filtrat farblos geworden ist. Ist dieses der Fall, so spült man den Niederschlag mit möglichst wenig warmem Wasser in ein 100 ccm Becherglas und bringt ihn durch Zusatz von 25—30 ccm konz. Schwefelsäure und vorsichtiges Kochen in Lösung. Die klare Lösung verdünnt man dann auf 250 — 300 ccm und wiederholt noch einmal die Fällung des Zirkoniums mit Natriumphosphat.

Die Filtration wird wie oben ausgeführt, dann verascht man das Filter und schmilzt das geglühte Phosphat mit Soda. Man behandelt dann die geschmolzene Masse mit Wasser, reinigt den Tiegel und versetzt mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion. Schließlich filtriert man das Ungelöste, glüht und wägt es als ZrO_2.

Das geglühte Zirkoniumphosphat kann man nicht wägen und schon daraus den Zirkoniumgehalt berechnen, da der Niederschlag sich durch Waschen nicht von Natriumphosphat befreien läßt.

Enthält das Mineral nur Zirkon, wie Baddeleyit, so braucht man die Kieselsäure nicht zu entfernen.

Auf die angegebene Weise läßt sich Zirkonium sowohl von Thorium wie von Titan trennen."

Diese Arbeitsweise ist bei weitem kürzer und bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Papeschen Phosphatmethode, doch ist dabei manchen Fehlerquellen, wie z. B. der Alkaliadsorption, keine Rechnung getragen, und die praktische Durchführung der Analyse bringt auch gewisse Schwierigkeiten mit sich.

Der Aufschluß mit Natriumsuperoxyd im Silbertiegel lieferte kein durchaus befriedigendes Resultat. Die Flamme eines Teklubrenners genügt nicht, die Masse im Schmelzen zu

erhalten. Auch ist das Umrühren der Schmelze mit einem Spatel ungünstig, da die Schmelze sehr stark am Spatel haften bleibt, und ein sauberes Arbeiten dadurch erschwert wird, und so leicht Verluste entstehen können. Deshalb wurde von dieser Art des Aufschlusses später abgesehen und die Substanz nach den Angaben von Pape mit Soda und Borax aufgeschlossen.[2]

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Trennung des Zirkoniums von den letzten Mengen anhaftenden Titans. Wie Schiötz angibt, soll das unreine Zirkoniumphosphat in konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden. Eine vollständige Lösung ist aber nur äußerst schwierig zu erzielen, sie ist mir niemals völlig gelungen. Vor allem aber ist die Bedeutung der beim Zirkonium so stark ausgeprägten Fähigkeit, Alkali zu adsorbieren, vollkommen vernachlässigt worden, und man muß annehmen, daß das zuletzt aus einer Sodaschmelze abgeschiedene Zirkoniumoxyd durch eingeschlossenes Alkali stark verunreinigt ist und daher das Resultat der Analyse einen zu hohen Wert für den Zirkoniumoxydgehalt ergeben muß, da Schiötz das aus der Alkalischmelze durch Neutralisation mit Salzsäure abgeschiedene Zirkoniumkarbonat resp. Hydroxyd nicht noch einmal wieder auflöst und mit Ammoniak fällt, sondern es direkt durch Glühen in Oxyd überführt und wägt. Um die Größe dieses Fehlers festzustellen, wurden einige Analysen mit synthetischen Gemischen und auch natürlichen Erden durchgeführt. Dabei erhielt man auch tatsächlich stets zu hohe Resultate für Zirkoniumoxyd. Der Fehler betrug bei den synthetischen Gemischen ungefähr ½ %, bei der Zirkonerde betrug der Fehler in einem Falle sogar 1½ %.

Daß dieser Fehler nicht einen noch viel höheren Wert

2. Der Silbertiegel, der beim Schmelzen mit Natriumsuperoxyd unerläßlich ist, wird hierbei stark angegriffen.

annimmt, wie man wohl nach den oben geschilderten Versuchen über Alkaliadsorption durch Zirkoniumhydroxyd erwarten könnte, beruht vielleicht auf einer Strukturverschiedenheit des Niederschlages. Während man sonst bei der Fällung des Zirkoniums mit Ammoniak einen sehr voluminösen Niederschlag erhält und gerade solche Gele eine große Adsorptionsfähigkeit besitzen, erhält man einen viel dichteren schweren Niederschlag, wenn man das Zirkoniumphosphat mit Soda schmilzt und die Schmelze mit Wasser aufnimmt. Beim schwachen Ansäuern mit Salzsäure entweicht Kohlensäure, und es bleibt gleichfalls dichtes, schweres Zirkoniumoxyd zurück. Vielleicht hat diese spezielle Form des Niederschlages eine geringere Neigung, Alkali festzuhalten, wodurch der Fehler kleiner wird, als man im voraus erwartete.

Analysen nach der abgekürzten Methode von Schiötz im Vergleich zur Methode von Pape.

1. Synthetische Lösungen.

Angew. ZrO_2 in g	Gefundenes ZrO_2 in g	Differenz in %
0,3384	0,3402	+ 0,53 %
0,3384	0,3398	+ 0,414 %
0,3384	0,3396	+ 0,36 %

2. Rohzirkonerde (ohne Berücksichtigung des Titans.)[3]

	Nach Pape	Nach Schiötz	Differenz in %
Angew. ZrO_2 + TiO_2 %	72,84 % 72,66 %	73,41 %	0,57—0,75

3. Bei dieser Analyse wurde von der Trennung des Titans vom Zirkonium, die, wie oben dargelegt, schwierig auszuführen ist, abgesehen, da es nur darauf ankam, einen Fehler infolge von Alkaliadsorption an das aus der Sodaschmelze abgeschiedene Zirkoniumoxyd festzustellen.

3. Zirkon vom Ilmengebirge.

Nach Pape	I	II
Kieselsäure SiO_2	32,94 %	32,87 %
Eisenoxyd Fe_2O_3	0,40 %	0,44 %
Zirkoniumoxyd ZrO_2	65,69 %	65,56 %
Glühverlust	0,86 %	0,75 %
	99,89 %	99,62 %

Nach Schiötz	I.	Differenz	II.	Differenz	II.	Differenz
SiO_2	32,60 %		32,60 %		32,60 %	
Fe_2O_3	1,89		1,20		2,19	
ZrO_2	67,21	1,48 %	65,73	0,10 %	66,67	1,04 %
Glühverlust	0,40		0,40		0,40	
	102,10 %		99,93 %		101,86 %	

Aus diesen Angaben ergibt sich, daß die abgekürzte Methode von Schiötz, wenn es auf eine sehr genaue Bestimmung des Zirkoniums nicht ankommt, durchaus brauchbare Resultate liefern kann. Allerdings dürfte sie nur dann vor der langwierigeren, aber genaueren Phosphatmethode nach Pape den Vorzug verdienen, wenn man auf die schwer auszuführende Trennung des Zirkoniumphosphats von der Titanphosphorsäure verzichtet. Tatsächlich erscheint auch eine solche bei all den Produkten, die wie die Rohzirkonerde, Zirkon und Zirkonsand nur wenige Prozente Titan enthalten, gar nicht erforderlich, da man das Titan in dem geglühten Gemisch mit Zirkonium nach Aufschließen mit Bisulfat schnell und genau kolorimetrisch nach Weller[4] bestimmen kann, wie es Pape stets getan hat. Immerhin wird das Verfahren von Schiötz seinen Wert für die technische Analyse behalten.

4. Weller, Ztschr. f. analyt. Chem. 23 (1884), 410.

Versuche, die Phosphate von Thorium und Zirkonium zu trennen.

b) Durch Wasserstoffsuperoxyd.

Da im Zirkonsand, der in der Technik als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Zirkonerde dient, häufig geringe Mengen Thorium enthalten sind, so ist es auch von Interesse, das Thorium neben dem Zirkonium bestimmen zu können.

Schiötz gibt im letzten Satze seiner Veröffentlichung an, man könne das Thorium vom Zirkonium in derselben Weise trennen wie das Titan. Da er nun die Scheidung des Zirkoniums vom Titan mit Wasserstoffsuperoxyd vornimmt, so kann diese Bemerkung nur so aufgefaßt werden, daß Thoriumphosphat in Wasserstoffsuperoxyd löslich ist. Dies trifft aber durchaus nicht zu, so daß in dieser Beziehung bei Schiötz ein Irrtum vorliegen muß. Es wurden trotzdem einige synthetische Versuche in dieser Richtung ausgeführt, bei denen Gemische von Zirkonium und Thorium teils in schwefelsaurer Lösung verschiedener Konzentration bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniumphosphat gefällt wurden. Hierbei zeigte sich, daß mit dem Zirkonium stets größere Mengen Thorium in den Niederschlag eingingen.

a) Fällung in schwefelsaurer Lösung, Säuregrad 10 %.

Angew. ThO_2 in g	Angew. ZrO_2 in g	Angew. ZrO_2 berechnet als Phosphat[5]	Gefunden Zirkoniumphosphat	Differenz
0,1014	0,1354	0,2540	0,2982	+ 0,0442

b) Fällung in salzsaurer Lösung, Säuregrad 3,5 % HCl.

0,1014	0,1354	0,2724	0,3741	+ 0,1017
0,1014	0,2708	0,5448	0,6042	+ 0,0594

5. Da zu erwarten war, daß das Thorium auch trotz der Gegen-

c) Auf Grund der Löslichkeitsunterschiede der Phosphate in Säuren.

Wenn also feststeht, daß Zirkonium- und Thoriumphosphat bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nicht getrennt werden können, so liegt doch der Gedanke nahe, einfach die verschiedene Löslichkeit der beiden Phosphate in Mineralsäuren zu einer solchen Trennung zu benutzen.

Vorversuche im Reagensglase lehren, daß das Thoriumphosphat in Salzsäure und Schwefelsäure schon vollständig löslich ist bei einem Säuregrad, bei dem das Zirkoniumphosphat noch quantitativ gefällt wird. Um die Grenze der Löslichkeit des Thoriumphosphats festzustellen, wurden folgende Versuche gemacht:

a) in salzsaurer Lösung.

Angew. ThO_2 in g	ccm Na_2HPO_4 (gesätt. Lösg.)	ccm HCl (1, 12 auf 200 ccm)	Säuregrad in Gew.-%	Beobachtet
0,0980	20	50	6 %	keine Fällung
0,0980	20	25—30	3 %	sehr schwache Fällung
0,0980	20	50	6 %	keine Fällung

wart von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung neben dem Zirkonium durch Phosphorsäure in größerer Menge gefällt wird, genügte es, das Zirkoniumphosphat als solches zu glühen und zu bestimmen. Ein kleiner Fehler, der durch die wechselnde Zusammensetzung des geglühten Zirkoniumphosphats bedingt wird, tritt hier hinter dem weit größeren Fehler infolge des Mitfallens von Thoriumphosphat zurück. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde die jedesmal angewandte Menge Zirkoniumoxyd in Zirkoniumphosphat umgerechnet und zwar mit Hilfe des von Hillebrand angegebenen, von Pape korrigierten Faktors 0,533 für schwefelsaure und 0,497 für salzsaure Lösungen.

b) in schwefelsaurer Lösung.

Angew. ThO_2 in g	ccm Na_2HPO_4 (gesätt. Lösg.)	ccm H_2SO_4 (1,84 auf 200 ccm)	Säuregrad in *gew.* %	Beobachtet
0,0980	20	6	5,50 %	keine Fällung
0,0980	20	3,5	3,22 %	minimale Fäll.

Es zeigt sich also, daß das Thoriumphosphat in einer Säurekonzentration von ca. 3 % HCl vollständig löslich ist, während derselbe Säuregrad gerade ein Optimum für die Zirkoniumphosphatfällung bedeutet. Ebenso ist es in der schwefelsauren Lösung.

In Anwendung dieser Tatsache der verschiedenen Löslichkeit wurden nun auch Gemische von Zirkoniumoxychlorid und Thoriumnitratlösungen mit Phosphat gefällt und analysiert.

Angew. ThO_2 in g	Angew. ZrO_2 in g	Angew. ZrO_2 berechnet als Phosphat[6]	Säuregrad % HCl	Gefunden	Differenz = mitgefälltes Thoriumphosphat
0,0980	0,3384	0,6808	4 %	0,8106	0,1298
0,0980	0,3384	0,6808	5 %	0,8458	0,1650
0,0980	0,3384	0,6808	6 %	0,8510	0,1702
0,0980	0,3384	0,6808	6 %	0,8338	0,1530

Es ergibt sich also die Unmöglichkeit, Thorium und Zirkonium nur auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Phosphate zu trennen, da, wie die mitgeteilten Versuche zeigen, Thorium bei Gemischen stets vom Zirkoniumphosphat mit in den Niederschlag eingeschlossen wird.

---

6. S. Anm. 5.

d) mittels Oxalsäure.

Es ist bekannt, daß sich Thorium und Zirkonium auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Oxalsäure trennen lassen. Während sich nämlich mit Zirkonium leichtlösliche Oxalatkomplexe bilden, ist Thoriumoxalat in einem Ueberschuß von Oxalsäure auch bei Gegenwart von starken Mineralsäuren, Salzsäure und Salpetersäure fast unlöslich.

Es wurde nun versucht, dieses Verhalten zur Trennung der beiden Phosphate zu benutzen. Behandelt man den Zirkonium-Thorium-Phosphatniederschlag durch anhaltendes Kochen mit Oxalsäure, so kann man wohl erwarten, daß nach einer angemessenen Zeit das Zirkoniumphosphat auf Grund seiner Löslichkeit in Oxalsäure in Lösung gegangen ist, so daß es aus dem Filtrat mit Ammoniak wieder als Phosphat ausgeschieden werden kann, während das Thoriumphosphat sich in unlösliches Thoriumoxalat umgesetzt hat. Dabei zeigte sich nun, wie aus folgenden Analysenzahlen ersichtlich ist, daß nach einstündigem Kochen mit Oxalsäure die Umsetzung nach beiden Richtungen, sowohl die des Zirkonium wie die des Thoriumphosphats noch nicht beendigt ist.

	Angewandt	Berechnet als Phosphat	Gefunden	Differenz
ZrO_2	0,1898	0,3818	0,3452	—0,0366 (—9,59 %)
ThO_2	0,1014		0,1700	+ 0,0686 (+ 67,66 %)

Auch wenn man die Versuchsbedingungen dahin ändert, daß man die Zersetzung nicht in der noch freie Phosphorsäure enthaltenden Lösung vornimmt, sondern die Phosphate durch Filtrieren von der Lösung trennt und dann erst mit Oxalsäure behandelt, erzielt man kein befriedigendes Re-

sultat. Die Umwandlung in Oxalat geht in diesem Falle schneller von statten, dafür aber besteht die Gefahr, daß der beim Ausfällen des Zirkoniums aus dem Filtrat mit Ammoniak erzielte Niederschlag nur zum Teil aus Phosphat, zu einem anderen Teil aber aus Hydroxyd besteht.

Angewandt	Berechnet als Phosphat	Gefunden	Differenz
ZrO_2 0,2620	0,5272	0,4850	— 0,0422 (— 7,80 %)
ThO_2 0,1014		0,1002	— 0,0012 (— 1,18 %)

Dieser Weg, zu dem Schiötz die Anregung gab, durch seine Bemerkung, das Thorium vom Zirkonium als Phosphat zu trennen, hat nach den vorausgehenden Versuchen also zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

e) Abscheidung des Thoriums als Oxalat und Bestimmung des Zirkoniums im Filtrat.

Wie schon oben erwähnt, ist seit langem die Trennung des Thoriums vom Zirkonium auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Oxalate bekannt. Die Benutzung dieser Tatsache läßt sich auch leicht in den Gang einer Analyse der Zirkonmineralien einordnen. Man fällt das Thorium nicht erst mit dem Zirkonium zusammen aus und versucht dann nachträglich diese zwei Elemente wieder zu trennen, sondern man entfernt das Thorium von Anfang an aus der Lösung und behandelt diese dann weiter wie üblich.

Der Gang der Analyse gestaltet sich dann folgendermaßen:

Die Substanz wird mit Soda und Borax aufgeschlossen und die Kieselsäure durch Salzsäure bezw. Schwefelsäure abgeschieden. Aus dem sauren Filtrat fällt man durch Kochen mit Oxalsäure das Thorium als unlösliches Thoriumoxalat aus, filtriert nach mehrstündigem Stehen ab, scheidet die

übrigen im Filtrat gelösten Erden und Metalle mit Ammoniak als Hydroxyde ab, löst sie nach dem Filtrieren in Salzsäure und behandelt die salzsaure Lösung nach einer für Zirkonmineralien in Betracht kommenden Methode.

In der vorliegenden Analyse eines Zirkonsandes wurde an die Fällung des Thoriums als Oxalat die Trennung des Zirkoniums und Titans vom Eisen und Aluminium nach der Phosphatmethode von Pape angeschlossen.

Zirkonsand.

Kieselsäure SiO_2	32,73 %	33,04 %	32,82 %
Eisenoxyd Fe_2O_3		0,33 %	0,45 %
Aluminiumoxyd Al_2O_3		1,16 %	0,95 %
Thoriumoxyd ThO_2	0,63 %	61,81 %	81,68 %
Zirkonoxyd ZrO_2			0,64 %
Titansäure TiO_2		3,86 %	3,22 %
Glühverlust		0,35 %	0,35 %
		100,37 %	100,11 %

II.

Fällung und Scheidung des Zirkoniums mit Nitrosophenylhydroxylamin.

A. 1. Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron als Fällungsreagens.

Wie schon im Anfang erwähnt, ist die vorliegende Arbeit entstanden aus dem Bestreben, eine einfache schnell durchzuführende Methode zur quantitativen Bestimmung des Zirkoniums in Zirkonmineralien zu finden und, wenn möglich, die zwar recht genaue, aber doch sehr umständliche Phosphatmethode zu ersetzen. Wie vorstehend ausgeführt wurde, hat der Versuch einer Vereinfachung des Verfahrens durch Einführung der Fällung mit Thiosulfat anstelle der Phosphatfällung zu keinem durchaus befriedigenden Resultat geführt.

Ein auf anderer Grundlage beruhendes Prinzip der Trennung des Zirkoniums von den es begleitenden Stoffen ist bereits bekannt. Zirkonium bildet mit Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron) ein auch bei Gegenwart von Mineralsäure sehr schwer lösliches inneres Komplexsalz, das durch Glühen einfach in das Oxyd übergeführt wird. Auf die analytische Verwendbarkeit dieser Verbindung hat zuerst Baudisch[1] hingewiesen, der sie zur Fällung von Eisen und Kupfer benutzte und auch den Trivialnamen „Kupferron" einführte. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist Kupferron das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins. Nach Bamberger und Baudisch[2] kommt ihm die folgende Formel zu: $C_6H_5NNO.O.NH_4$, deren Richtigkeit auch durch Untersuchungen von Hanus und Soukup[3] sowie Bellucci und Grassi[4] bestätigt worden ist. Die Bedeutung des Kupferrons als Fällungsmittel liegt in seiner Eigenschaft mit einer Anzahl von Metallen Salze zu bilden, denen man die Struktur von inneren Komplexsalzen zuschreiben muß. Nach H. Ley[5] ist es für innere Komplexsalze charakteristisch, daß das Metallatom in ihnen außer durch eine Hauptvalenz noch durch eine Nebenvalenz an das Molekül gebunden ist. Dadurch kommen Verbindungen von ringförmiger Struktur zustande, in denen dem Metallatom infolge seiner zweifachen Bindung wesentlich andere Eigenschaften zukommen als in seinen einfachen Salzen. So geht z. B. mit der Bildung von inneren Komplexsalzen eine Vermin-

1. Baudisch, Chemikerzeitung, 35 (1911) S. 913.

2. E. Bamberger und O. Baudisch, Ber. d. d. chem. Ges. 3568, 3582 (1909). Chem. Ztg. 33 (1909) 1298.

3. Hanus und Soukup, Ztschr. f. anorg. Chem. 68 (1910) 52.

4. J. Bellucci und L. Grassi, Gaz. chim. italiana, 43, I. 370. Chem. Zentralbl. 1913, II, 716.

5. H. Ley, Ztschr. f. Elektrochemie, 10 (1904) 954.

rung der elektrolytischen Leitfähigkeit Hand in Hand und zwar, wie Ley[4] gezeigt hat, ist die Leitfähigkeit um so geringer, je fester die Bindung durch Nebenvalenz ist. Für analytische Zwecke wichtig ist das anormale Verhalten des komplex gebundenen Metalles gegen sonst gebräuchliche Fällungsmittel, wie z. B. gegen Ammoniak, das aus solchen Komplexverbindungen das Metallhydroxyd nicht mehr fällt.

Diese Verzögerung der Ammoniakfällung spielt auch bei der Anwendung des Kupferrons eine Rolle, wie noch bei den Versuchen, Aluminium in Gegenwart von Kupferron zu fällen, gezeigt werden soll. Vor allem charakteristisch für die Metallsalze des Nitrosophenylhydroxylamins ist die Schwerlöslichkeit vieler Verbindungen in Säuren. Dieser Eigenschaft, schwerlösliche Salze zu bilden, verdankt das Kupferron seine Anwendung in der analytischen Chemie.

Nach Baudisch ist das Kupferron verschiedentlich benutzt worden, z. B. zur Trennung des Kupfers von Cadmium und Zink (Hanus und Soukup,[6] Schröder[7]) zur Fällung des Eisens und zu seiner Trennung von Kupfer (Biltz und Hödtke,[8] Weber[9]) vom Aluminium (Fresenius[10]), von Kobald und Nickel (Nissenson[11]).

Auch zur Abscheidung einiger Elemente aus der Gruppe der seltenen Erden wurde das Kupferron verwendet. So studierte Thornton[12] die Fällbarkeit des Titans mittels Kupferron und seine Trennung vom Eisen, Belluci und Grassi seine Trennung vom Aluminium. Thornton

6. Hanus und Soukup, Ztschr. f. anorg. Chem. 68 (1910) 52.
7. Schröder, Ztschr. f. anorg. Chem. 72 (1911) 89.
8. H. Biltz und O. Hödtke, Ztschr. f. anorg. Chem. 66 (1910) 426.
9. Weber, Ztschr. f. analyt. Chem. 50 (1911) 50.
10. Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 50 (1911) 35.
11. H. Nissenson, Ztschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 969.
12. Thornton, Ztschr. f. anorg. Chem. 86 (1914) 407.

und Hayden[13] dehnten dann diese Versuche auf das Zirkonium aus und auf die Trennung des Zirkoniums vom Eisen und Aluminium. Ebenso ist die Fällung des Thoriums mit Kupferron von Thornton[14] untersucht worden. In allerneuester Zeit (1917) hat auch James Browne[15] eine Arbeit veröffentlicht, in der er das Kupferron als Fällungsreagens für Zirkonium und Titan verwendet, zur Abscheidung dieser zwei Elemente aus den natürlich vorkommenden Produkten, dem Zirkon und Baddeleyit.

Nach den im vorigen genannten Autoren sind Zirkonium, Titan, Eisen, auch Thorium aus sauren Lösungen durch Kupferron quantitativ fällbar, doch ergeben sich da noch Unterschiede, je nach der Löslichkeit der Kupferronmetallkomplexe in Säuren. Während die Zirkonium-, Titan- und Eisensalze selbst in starksaurer Lösung durchaus beständig sind, kann man das Thoriumsalz überhaupt nur aus schwachsaurer Lösung quantitativ abscheiden. Am besten geeignet soll dafür nach Thornton[2] eine essigsaure Lösung sein. Im Gegensatz zu den drei Elementen Zirkonium, Titan und Eisen erhält man die Aluminiumverbindung nur in einer alkalischen Lösung. In Säuren ist der Aluminiumkomplex unbeständig und wird sofort, wenigstens zum Teil gelöst.

2. Arbeitsweise nach Thornton bezw. Thornton und Hayden.

Eine Lösung von Titansulfat bezw. Zirkoniumsalz wird neutralisiert und mit Schwefelsäure auf einen bestimmten Säuregrad gebracht. In der Regel beträgt der Gehalt an freier Säure 9,2 — 13,8%. In die kalte Lösung, die am

13. Thornton und Hayden, Ztschr. f. anorg. Chem. 89 (1914) 377.

14. Thornton, Chem. News, 114 (1917), 13—14. American Journal of Science, 42 (1916), 151—54.

15. Browne, Journal of American Chemical Society, 39 (1917) 2358.

besten ein Volumen von 400 ccm einnehmen soll, gießt man unter Umrühren eine ebenfalls kalte 6 %ige wäßrige Lösung von Kupferron unter Anwendung eines reichlichen Ueberschusses, um die Fällung quantitativ zu machen. Der zunächst sehr voluminöse Niederschlag setzt sich bald schwer zu Boden. Ist die überstehende Flüssigkeit klar, so läßt sich der Niederschlag schnell und gut filtrieren. Ist außer Zirkonium und Titan auch noch Eisen in der Lösung, so fällt dieses mit dem Zirkonium und Titan zusammen aus. Zur Trennung des Eisens vom Zirkonium und Titan bedient man sich der bekannten Eigentümlichkeit, die gewisse organische Säuren, besonders die Oxysäuren, zeigen, daß sie infolge der Bildung von stark komplexen Salzen manche Metallfällung durch ihre Gegenwart in der Lösung verhindern. Man gibt daher zu der betreffenden Lösung Weinsäure und fällt das Eisen als Sulfid mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, während Zirkonium und Titan in Lösung bleiben. Bei diesem Verfahren besteht eine nicht unerhebliche Schwierigkeit darin, daß man im Filtrat von Schwefeleisen die Weinsäure zerstören muß um das Zirkonium aus der Lösung fällen zu können. Die hierfür vorgeschlagenen Methoden — Eindampfen und Verglühen, Oxydation mit Persulfat, mit Kaliumchlorat oder Salpetersäure und Schwefelsäure — sind meist umständlich und führen häufig nicht zu dem gewünschten Erfolg.

Demgegenüber ist es ein großer Vorteil, daß man Zirkonium und Titan nach den Angaben der Literatur auch bei Gegenwart der Weinsäure mit Kupferron quantitativ fällen kann.

In dem nun folgenden praktischen Teil soll die Verwendbarkeit des Kupferrons zur Abscheidung und Trennung des Zirkoniums von Eisen und Aluminium nach eigenen Erfahrungen näher dargestellt werden.

Die Arbeit von James Browne, die sich ungefähr mit demselben Thema beschäftigt, erschien, während ich mit der Ausarbeituneg dieser Arbeit beschäftigt war und sie beinahe beendet hatte; sie wird im folgenden zum Vergleich herangezogen werden.

B. Praktischer Teil.

1. Die Kupferronsalze von Zirkonium, Titan, Eisen und Aluminium.

a) Abhängigkeit der Zirkoniumfällung von der Menge des Fällungsreagenses und der Säurekonzentration der Lösung.

Die Zirkoniumlösung wurde hergestellt durch Lösen von Zirkoniumoxychlorid $ZrOCl_2 8H_2O$ in Wasser unter Zusatz weniger Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure. Der Gehalt der Lösung an Zirkoniumoxyd wurde durch Fällung als Hydroxyd mit Ammoniak bestimmt.

Das Kupferron wurde nach den Angaben von Baudisch[1] dargestellt. Nitrobenzol wird mit Zinkstaub reduziert, zu Phenylhydroxylamin; dieses in Aether gelöst, mit Amylnitrit nitriert und durch gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak das Ammoniumsalz des Nitrosophenyldroxylamins (Kupferron) gefällt. Die Darstellung ist einfach und gibt eine gute Ausbeute.

Zu den folgenden Fällungen wurde eine 6 %ige wäßrige Lösung des Kupferrons verwendet, wie sie im allgemeinen von Baudisch u. a. als passend empfohlen wird.

Die Fällungen mit Kupferron liefern flockige, sehr voluminöse Niederschläge, die sich wenigstens in den meisten Fällen schnell zu Boden setzen. Das Absitzen kann man noch beschleunigen durch wiederholtes Aufrühren des Nieder-

1. O. Baudich, Chem. Ztg. 35 (1911) 913.

schlages. Nach vollständigem klarem Absitzen lassen sich die Kupferronsalze schnell und gut filtrieren.

Der Formel des Zirkoniumkupferronsalzes

$$C_6H_5NNOO)_4Zr$$

und den darin gegebenen Mengenverhältnissen entsprechend würden zur quantitativen Abscheidung von 0,25 g ZrO_2 1,264 g Kupferron genügen, d. h. 21,06 ccm einer 6%igen Kupferronlösung. Eine Lösung von 0,1028 g ZrO_2 verlangt demnach 8,7 ccm Kupferron.

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, in denen Lösungen mit stets gleichem Gehalt an Zirkoniumoxyd mit wechselnden Mengen Kupferron gefällt wurden. Das Filtrat der Kupferronfällung wurde dann mit Natriumphosphat auf eventuell nicht ausgefallenes Zirkonium geprüft.

Angew. ZrO_2 in g	Angew. Zahl ccm Kupferron	ccm H_2SO_4 (1 : 1) auf 400 ccm Lösung	Säuregrad in % H_2SO_4	Gefunden ZrO_2 in g	Filtrat mit Natriumphosphat geprüft
0,1028	10	20	4,6 %	0,0986	0,0091 g Phosphat = 0,0047 g ZrO_2
0,1028	10	40	9,2 %	0,0927	Niederschlag
0,1028	20	10	2,3 %	0,1026	0,0
0,1028	20	20	4,6 %	0,1028	0,0

Wie die Tabelle zeigt, genügt die theoretisch berechnete Menge oder ein geringer Ueberschuß (10 ccm statt 8,7 ccm) durchaus nicht zur quantitativen Abscheidung des gesamten Zirkoniums. Um die Fällung vollständig zu machen, ist ein großer Ueberschuß des Fällungsmittels notwendig. Erst die Versuche mit der doppelten Menge Kupferron gaben befriedigende Resultate. Auch konnte dann im Filtrat kein Zirkoniumphosphat mehr nachgewiesen werden.

Da die Kupferronsalze verschiedener Metalle, wie schon

erwähnt, eine verschiedene Löslichkeit in Säuren haben und dieses Verhalten zur Trennung der Metalle von einander, z. B. Zirkonium und Titan von Thorium, Aluminium in Betracht kommen kann, mußte die Löslichkeit des Zirkoniumkomplexes untersucht werden. Es zeigt sich hierbei, daß das Zirkoniumsalz in Säuren sehr gut beständig ist. In Lösungen mit einem Säuregehalt an 9,2 % freier Schwefelsäure ist die Fällung noch quantitativ. Im Filtrat konnte mit Phosphat kein Zirkonium nachgewiesen werden. Auch bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure geht der Niederschlag nicht in Lösung.

Angew. ZrO_2 in g	ccm H_2SO_4 (1 : 1) in 400 ccm Lösung	Säuregrad in % H_2SO_4	Gefunden ZrO_2 g	Filtrat geprüft mit Phosphat
0,1028	10	2,3	0,1026	0,0
0,1028	20	4,6	0,1028	0,0
0,1017	40	9,2	0,1011	0,0
0,1017	40	9,2	0,1011	0,0

Ebenso schwer löslich wie in Schwefelsäure ist das Zirkoniumkupferronsalz in Salzsäure. Es wurden, um dieses zu prüfen, qualitative Versuche angestellt mit salzsauren Lösungen von entsprechendem Säuregehalt. Auch hier waren die Fällungen trotz starker Acidität der Lösungen quantitativ.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich also, daß man zur vollständigen Abscheidung des Zirkoniums aus seinen Lösungen mit Kupferron einen Ueberschuß des Fällungsreagenzes, etwa zweimal die berechnete Menge braucht, dann aber stets quantitative Abscheidungen erhält. Ein starker Säuregehalt der Flüssigkeit (selbst mehr als 10 % Schwefelsäure) wirkt nicht störend auf die Kupferronfällung.

b) Anwendung des Kupferrons zur Fällung von Titan.

Wie das Zirkonium, so geht auch das ihm verwandte Titan eine innere Komplexbildung mit dem Kupferron ein.

Dem weißen Zirkoniumsalz entsprechend wird mit Kupferron aus saurer Lösung ein gelbes Titansalz gefällt, das in seinen übrigen äußeren Eigenschaften dem Zirkoniumsalz gleicht. Auch zur vollständigen Abscheidung des Titans ist ein Ueberschuß des Fällungsreagenzes nötig. Die Abscheidung ist, genau wie beim Zirkonium, selbst in stark saurer Lösung quantitativ. Aus der Formel $(C_6H_5NO.NO.)_4Ti$ berechnet sich auf 0,1050 g TiO_2 0,8177 g Kupferron, d. h. 14 ccm einer 6 %igen Kupferronlösung.

Angew. TiO_2 g	Angew. ccm Kupferron	ccm H_2SO_4 (1:1) auf 400 ccm	Säuregrad in % H_2SO_4	Gefunden TiO_2 g
0,1050	25	10	2,3	0,1052
0,1050	25	20	4,6	0,1050
0,1050	25	10	2,3	0,1052
0,1050	25	10	2,3	0,1048

Die Fällung des Zirkoniums und Titans nach den gegebenen Vorschriften mit Kupferron ist schnell und leicht ausführbar. Die Methode liefert gute Resultate. Dazu kommt die Schwerlöslichkeit der Zirkonium- und Titan-Kupferronsalze.

c) Die Kupferronverbindung des Aluminiums.

Wie bereits erwähnt, ist die Aluminiumverbindung des Kupferrons im Gegensatz zur Zirkoniumverbindung weniger beständig und in Säuren leicht löslich. Das Aluminiumsalz weicht überhaupt von den übrigen Kupferronverbindungen in seinem ganzen Verhalten stark ab. Während Titan und Zirkonium aus saurer Lösung als flockiger, schwerer und gut filtrierbarer Niederschlag ausfallen, erhält man das Aluminiumsalz nur aus nahezu neutraler Lösung. Es fällt flockig aus, setzt sich aber schlecht ab und ist jedenfalls nicht filtrierbar. Qualitative Versuche an einer Lösung von Alu-

miniumchlorid in Wasser, der keine freie Säure zugesetzt war, die im Gegenteil durch Hydrolyse schon etwas getrübt war, zeigten, daß schon bei Gegenwart eines geringen Ueberschusses von freier Säure das Aluminiumsalz nicht mehr ausfällt.

Angew. Al_2O_3 g	ccm H_2SO_4 (1 : 1) in 400 ccm	Säuregrad in % H_2SO_4	Die Lösung ist nach Zugabe d. Kupferrons
ca. 0,1	40	9,2	klar
0,1	20	4,6	getrübt
0,025	20	4,6	schwach getrübt
0,005	20	4,6	kaum getrübt
0,005	10	2,3	kaum getrübt

Dieses Verhalten läßt die Trennung des Aluminiums vom Zirkonium auf dieser Grundlage als möglich erscheinen.

d) Die Trennung des Zirkoniums vom Aluminium.

Liegt zur Analyse also ein Gemisch von Zirkonium und Aluminium in saurer Lösung vor, so muß beim Fällen mit Kupferron in der Kälte das Zirkonium sich quantitativ abscheiden, während das Aluminium in Lösung bleibt. Der Zirkoniumniederschlag wird abfiltriert und verglüht. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak versetzt und das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd bestimmt.

Angew. ZrO_2 g	Angew. Al_2O_3 g	ccm H_2O_4 (1 : 1) in 400 ccm	Säuregrad in % H_2SO_4	Gef. ZrO_2 g	Gef. Al_3O_3 g
0,1028	0,0250	20	4,6	0,1030	0,0288
0,1028	0,0250	20	4,6	0,1028	0,0279
0,1028	0,0250	10	2,3	0,1027	0,0273
0,1028	0,0250	10	2,3	0,1029	0,0266

Auf diese Weise trennten auch Thornton und Hayden das Zirkonium vom Aluminium. Sie erhielten hierbei

zwar zufriedenstellende Resultate für Zirkoniumoxyd, vernachlässigten aber die Bestimmung des Aluminiums im Filtrat.

Bei der Fällung des Aluminiums stößt man nun auf Schwierigkeiten. Die Abscheidung des Aluminiumhydroxyds aus dem Filtrat der Kupferronfällung liefert, wie die vorstehenden Versuche schon zeigen, keine sehr befriedigenden Resultate, so daß es sich fragt, ob man die Kupferronmethode zur Analyse von Zirkonmineralien, die Aluminium enthalten, mit Vorteil verwenden kann. Der Aluminiumgehalt der natürlichen Zirkonerde ist nur ein geringer. Er übersteigt wohl nie den Wert weniger Prozente, etwa 2—4 %. Bei den ersten Versuchen mit synthetischen Gemischen habe ich mich diesem Mengenverhältnis angepaßt. Da der Zirkoniumkupferronniederschlag aber sehr voluminös ist, man also gezwungen ist, mit mäßig konzentrierten Lösungen zu arbeiten (am besten mit Lösungen, deren Gehalt an ZrO_2 0,1 g nicht wesentlich übersteigt) mußte man daher auch die Menge des gelösten Aluminiumoxyds sehr gering wählen. Wie die Versuchsreihe zeigt, schwanken die für Aluminiumoxyd gefundenen Werte um mehrere Milligramm. Bei der geringen Menge des überhaupt vorhandenen Aluminiums fällt dieser Unterschied schon stark ins Gewicht, so daß das Arbeiten mit so kleinen Mengen ein unscharfes Bild von der Wirkung der Methode gibt. Deshalb wurde weiterhin davon abgesehen, in den synthetischen Gemischen die Zusammensetzung ungefähr derjenigen der natürlichen Erden analog nachzubilden. Vielmehr wurden nun noch einige Gemische mit höherem Aluminiumgehalt analysiert.

Angew. ZrO_2 g	Angew. Al_2O_3 g	ccm H_2SO_4 (1:1) auf 400 ccm	Säuregrad in % H_2SO_4	Gefunden ZrO_2 g	Gefunden Al_2O_3 g
0,1024	0,3806	40	9,2	0,1020	0,3768
0,1024	0,3806	40	9,2	0,1024	0,3800
0,1024	0,3806	20	4,6	0,1028	0,3796

Auch hier ergaben sich bei der praktischen Durchführung Schwierigkeiten, die wohl auch als Erklärung für die nicht ganz scharfen Resultate der Aluminiumbestimmung dienen können. Um das Mitfällen des Aluminiums zu verhindern, mußte in stärker saurer Lösung gearbeitet werden. Man erzielt so auch vollkommen aluminiumfreie Zirkoniumniederschläge. Kocht man dann aber das stark saure Filtrat mit Ammoniak, so färbt sich die Lösung durch Zersetzungsprodukte der organischen Verbindung dunkel und wird trübe, so daß die Abscheidung des Aluminiumhydroxyds häufig nicht wahrzunehmen ist. Filtriert man nach dem Absitzen, eventuell nach 24-stündigem Stehen, so behält man auf dem Filter einen dichten dunklen Niederschlag. Vermutlich besteht dieser zum größeren Teil aus Zersetzungsprodukten des Kupferrons. Es scheint, daß das Kupferron auf Grund seiner Neigung zur Bildung von inneren Komplexsalzen eine verzögernde Wirkung auf die Fällung des Aluminiums ausübt. Andererseits ist es auch schwierig, den Zusatz des Ammoniaks richtig zu bemessen, weil ein Ueberschuß desselben infolge des vorherrschenden Geruches nach organischen Zersetzungsprodukten und der dunklen Färbung weder durch den Geruch noch auch durch Anwendung von Indikatoren erkennbar ist.

Es ergibt sich also, daß die Trennung des Aluminiums vom Zirkonium mittels Kupferronfällung inbezug auf das Aluminium keine sehr genauen Resultate ergibt. Besonders gilt dies für den Fall, daß nur sehr geringe Mengen Aluminium zugegen sind.

Der Gedanke liegt nahe, im Filtrat von der Zirkoniumfällung den Ueberschuß der organischen Verbindung durch Eindampfen und Verglühen oder durch Oxydationsmittel zu zerstören. Abgesehen von der schwierigen und umständlichen Ausführbarkeit dieses Verfahrens würde hierdurch der Gang der Analyse so wesentlich kompliziert werden, daß die An-

wendung des Kupferrons überhaupt keine Vorteile mehr bieten würde. Es konnte daher von solchen Versuchen abgesehen werden.

e) Gemische von Zirkonium, Titan, Eisen und Aluminium.

Wie aus dem geschilderten Verhalten des Aluminiums hervorgeht, kann man sich bei der Analyse von Gemischen von Zirkonium, Titan, Eisen und Aluminium des Kupferrons nur dann mit Sicherheit bedienen, wenn man auf die genaue Bestimmung des Aluminiums weniger Wert legt. Ein solches Gemisch oder gegebenenfalls der Aufschluß von natürlicher Zirkonerde, die ja Zirkonium, Titan, Eisen und Aluminium nebeneinander enthält, wird nach den gegebenen Vorschriften in schwefelsaurer Lösung mit Kupferron gefällt, der Niederschlag filtriert und geglüht. So erhält man die Oxyde von Zirkonium, Titan und Eisen zusammen als Summe. Um das Eisen zu bestimmen, werden die Oxyde mit Bisulfat aufgeschlossen und das Eisen mit Permanganat titriert. Das Titan muß in einer besonderen Probe kolorimetrisch bestimmt werden.

Soweit liefert die Kupferronmethode gute Resultate. Ein Nachteil liegt jedoch in der wenig genauen Bestimmung des Aluminiums.

Anwendung des Kupferrons zur Trennung eines synthetischen Gemisches von

a) Zirkonium, Eisen und Aluminium.

Es wurden angewandt 0,1028 g ZrO_2 + 0,0306 g Fe_2O_3 = 0,1334 g $ZrO_2 + Fe_2O_3$ g. Säuregrad 2,3 % H_2SO_4.

Angew. $ZrO_2 + Fe_2O_3$	Angew. g Al_2O_3	Gef. $ZrO_2 + Fe_2O_3$	Differenz	Gefunden Al_2O_3 g	Differenz
0,1334	0,0250	0,1328	— 0,006	0,0243	— 0,0007

b) Zirkonium, Titan, Eisen und Aluminium.

Angewandt 0,1028 g ZrO_2 + 0,0211 g TiO_2 + 0,0306 g Fe_2O_3 = 0,1545 g Oxyde. Säuregrad 2,3 % H_2SO_4

Angew. Oxyde	Angew. Al_2O_3 g	Gef. Oxyde	Differenz	Gefunden Al_2O_3 g	Differenz
0,1545	0,0250	0,1541	— 0,0004	0,0248	— 0,0002
0,1545	0,0250	0,1540	— 0,0005		
0,1545	0,0250	0,1538	— 0,0007	0,0280	— 0,0030

2. Kupferronfällungen in weinsaurer Lösung.

In den vorstehenden Versuchen hatte es sich darum gehandelt, die Anwendbarkeit des Kupferrons als Fällungsmittel zu untersuchen, quantitative Fällungen zu erzeugen und die Eigenschaften der erhaltenen Kupferronsalze festzustellen. Dabei ergab sich die gleiche Schwerlöslichkeit in Säuren für die Salze des Zirkoniums, Titans und Eisens. Bei Fällungen von Gemischen muß also das Eisen stets beim Zirkonium bleiben.

Um diese Elemente voneinander zu trennen, muß man das Eisen zuerst aus der Lösung entfernen, ehe man das Zirkonium mit Hilfe von Kupferron abscheidet. Geeignet für diesen Zweck ist die Eigentümlichkeit der Weinsäure, wie auch anderer Oxysäuren, manche Metallfällungen zu verhindern, z. B. die Fällung des Aluminiums, Titans und Zirkoniums. Diese Eigenschaften benutzten schon Berzelius,[1] Weiß[2] und Dittrich und Pohl[3] und Thorn-

1. Berzelius, Sv. Vet. Ak. Handl. 1824, 295. — Poggendorfs Annalen 4, 117.

2. L. Weiß, Ztschr. f. anorg. Chem. 65 (1910) 178.

3. Dittrich und Pohl, Ztschr. f. anorg. Chem. 43 (1905) 236.

ton[4] und Hayden.[5] Die Abscheidung des Eisens erfolgt nach den Angaben von Pape. Eine Lösung von Zirkonium und Eisen wird mit Weinsäure versetzt. Man verwendet etwa drei- bis fünfmal soviel Ammoniumtartrat als Metallsalze in der Lösung enthalten sind. In dieses Gemisch leitet man bei ständiger Erwärmung auf dem siedenden Wasserbade Schwefelwasserstoff ein und fällt das Eisen durch Zugabe von Ammoniak als Sulfid aus. Im Filtrat der Eisensulfidfällung wird dann das Zirkonium mit Kupferron bestimmt. Ein großer Vorteil gegenüber der Hillebrandschen Phosphatmethode liegt zweifellos darin, daß man die Weinsäure nicht zu zerstören braucht, daß also Kupferronzirkonium auch in weinsaurer Lösung quantitativ ausfällt. Das Zirkoniumkupferron scheidet sich wie gewöhnlich ab und ist nach dem Absitzen gut filtrierbar. Auch schon gefälltes Zirkoniumkupferron wird durch Zusatz von Weinsäure nicht gelöst.

Einfluß des Schwefelwasserstoffs.

Nach der Abscheidung des Eisens hat man eine schwefelwasserstoffreiche Lösung. Es war deshalb festzustellen, ob die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in der Lösung einen Einfluß auf die Fällung ausübt. Dabei ist zu beachten, daß Zirkoniumlösungen, insbesondere die des Sulfats, durch längeres Kochen Veränderungen durch fortschreitende hydrolytische Spaltung erleiden, die in einem veränderten Verhalten gegen gewisse Fällungsreagentien zum Ausdruck kommen, so daß immerhin damit gerechnet werden konnte,

4. W. M. Thornton, Ztschr. f. anorg. Chem. 79 (1912) 190; 86 (1914) 407.

5. W. M. Thornton, jun. und E. M. Hayden, Ztschr. f. anorg. Chem. 89 (1914) 377.

daß nach dem Auskochen des Schwefelwasserstoffs eine Zirkoniumlösung gegenüber Kupferron sich anders verhalten könnte wie frische Lösungen. Dies ist aber, wie die Versuche ergeben haben, nicht der Fall. Es erwies sich jedoch als gar nicht erforderlich, den Schwefelwasserstoff durch Kochen auszutreiebn, da die Fällung auch bei Gegenwart desselben sich normal vollzieht. Um den Einfluß des Schwefelwasserstoffs zu prüfen, wurde in eine Zirkoniumlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Zirkonium mit Kupferron gefällt.

Angew. ZrO_2 g	Angew. Fe_2O_3 g	Gefunden ZrO_2 g
0,1008	0,0	0,1024
0,1008	0,0612	0,1016

Die für Zirkoniumoxyd gefundenen Werte sind, wie ersichtlich zu hoch ausgefallen. Es beruht dies darauf, daß ein kleiner Teil des Zirkoniums in Oxysulfid überging, das durch Glühen nicht zerstörbar ist. Man kann diesen Fehler beseitigen, wenn man das Glühprodukt mit Salpetersäure befeuchtet, eindampft und noch einmal glüht.

	Angew. Substanz	Gefunden durch Glühen	Mit Salpetersäure behandelt
Rohe Zirkonerde I	0, 1932	0,1654	0,1524
		= 85,63 %	= 78,86 %
Rohe Zirkonerde II	0,1694	0,1340	0,1238
		= 79,09 %	= 73,07 %

Fällung von Titan in Gegenwart von Weinsäure und Schwefelwasserstoff.

Das Gleiche, was für Zirkonium gefunden wurde, gilt auch für das Titan. Fällt man das Titan aus weinsaurer Lösung in Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit Kupferron, so ist die Fällung quantitativ. Der für Titanoxyd gefundene Wert jedoch fällt aus dem gleichen Grunde etwas zu hoch aus.

Angew. TiO_2 g	Gefunden TiO_2 g
0,1050	0,1054
0,1050	0,1060

3. Anwendung der Kupferronmethode auf die Analyse von Rohzirkonerde und Zirkon.

a) Gang der Analyse.

Die praktische Anwendung der bei der Prüfung der Kupferronfällung gemachten Erfahrungen wurde nunmehr an verschiedenen Proben von Rohzirkonerde und an kristallisiertem Zirkon geprüft. Die beiden Rohzirkonerden wurden zunächst nach Pape analysiert.

	Rohzirkonerde I	Rohzirkonerde II
Kieselsäure SiO_2	16,06 %	19,64 %
Zirkonerde ZrO_2	77,30 %	71,33 %
Titansäure TiO_2	0,74 %	0,51 %
Eisenoxyd Fe_2O_3	1,43 %	2,13 %
Tonerde Al_2O_3	0,85 %	2,69 %
Glühverlust	2,81 %	2,91 %
	99,19 %	99,21 %

Für die Analyse mit Kupferron ergaben sich zwei Möglichkeiten. Wie aus dem vorhergehend Dargestellten ersichtlich ist, kann man in Gegenwart von Weinsäure das Eisen vom Zirkonium und Titan quantitativ trennen. Nach der Fällung des Zirkoniums und des Titans mit Kupferron ist noch das Aluminium im Filtrat gelöst, da es aber mit der Weinsäure eine innere Komplexbildung eingegangen ist, kann es ohne vorherige Zerstörung der organischen Substanz nicht abgeschieden werden, und man verzichtet besser auf die hierdurch komplizierte Bestimmung.

Schließt man aber die Gegenwart der Weinsäure aus, so scheidet sich das Eisen bei der Fällung mit Kupferron mit dem Zirkonium und Titan zusammen aus. Beim Verglühen des Niederschlages erhält man also die Summe der Oxyde dieser drei Elemente. Man schließt die Oxyde auf, bestimmt den Eisengehalt titrimetrisch und erfährt so aus der Differenz den Gehalt an Zirkonoxyd plus Titanoxyd. Das Aluminium wird im Filtrat der Kupferronfällung bestimmt.

Das Arbeiten in weinsaurer Lösung bietet gegenüber dieser zweiten Modifikation der Methode, in der der Gehalt an Zirkon und Titan nur aus der Differenz zweier Bestimmungen ausgedrückt werden kann, den Vorteil, Zirkonium und Titan sowohl als auch das Eisen direkt zu bestimmen. Dagegen einen Nachteil in der fehlenden Aluminiumbestimmung. Der Vorzug der zweiten Arbeitsweise (ohne Weinsäure) dagegen liegt in der Möglichkeit, das Aluminium zu bestimmen. Durch die Kombination dieser beiden Variationen der Kupferronmethode kann man die Fehler beider ausschalten ohne dabei auf die Vorzüge einer jeden zu verzichten. Im Vergleich zur Phosphatmethode kann man sagen, daß eine Analyse, nach der Kupferronmethode durchgeführt, auf jeden Fall weniger Zeit in Anspruch nimmt.

a) Gang der Analyse der natürlichen Zirkonerde nach der Kupferronmethode.

Die Durchführung der Analyse von Zirkonmineralien gestaltet sich folgendermaßen:

Ungefähr 1 g der feingepulverten Substanz wird, wie üblich, (nach den Angaben von Pape) mit Soda und Borax aufgeschlossen und die Kieselsäure durch Schwefelsäure bezw. Salzsäure abgeschieden. Nach der erfolgten Reinigung

der Kieselsäure werden die Filtrate vereinigt und in einem Maßkolben auf 250 ccm aufgefüllt.[1]

50 ccm dieser Lösung dienen zur Bestimmung des Eisens, Zirkoniums und Titans. Nach Zugabe von 0,6 bis 0,7 g Ammoniumtartrat wird die Lösung ammoniakalisch gemacht und in der Hitze (auf einem siedenden Wasserbade) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach den Angaben von Weiß[2] scheidet sich das Eisensulfid auf diese Weise dichter, d. h. in einer leichter filtrierbaren Form ab als bei der Fällung mit Ammoniumsulfid. Sobald sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat, wird er möglichst heiß filtriert. Um ein Durchlaufen durch das Filter zu vermeiden, muß man eventuell während des Filtrierens den Niederschlag noch mehrmals aufkochen. Für die weitere Behandlung des Eisensulfids gilt, was auch Pape im Anhang seiner Arbeit über die Eisenfällung im Gange der Weinsäuremethode bemerkt. Der Eisensulfidniederschlag schließt stets kleine Mengen Aluminiumhydroxyd ein. Löst man ihn in Salzsäure und will das Eisen durch Fällen mit Ammoniak gravimetrisch bestimmen, so muß man zu hohe Resultate gewärtigen. Zur genauen Bestimmung des Eisens wird daher das Eisensulfid in Schwefelsäure gelöst und durch Titrieren mit Permanganat der Gehalt an Fe_2O_3 bestimmt.

Das Filtrat der Eisensulfidfällung wird nach der Neutralisation durch verdünnte Schwefelsäure mit 20 ccm H_2SO_4 (1,84) versetzt und auf 400 ccm verdünnt, so daß ein Säuregrad von 9,2 % Schwefelsäure erzielt wird. Nachdem die

1. Falls die Substanz Kalk enthält, fällt man zunächst Zirkonium, Titan, Eisen und Aaluminium mit Ammoniak in der Siedehitze aus und benutzt das Filtrat zur Fällung des Calciums mit Oxalat. Die Hydroxyde werden in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und nun auf 250 ccm aufgefüllt.

2. L. Weiß, Ztschr. f. anorg. Chem. 65 (1910) 178.

Lösung durch Einstellen in Eiswasser auf Zimmertemperatur abgekühlt worden ist, werden Zirkonium und Titan durch langsames Hinzufließenlassen von 30 ccm einer gleichfalls kalten 6 %igen wässerigen Lösung von Kupferron unter ständigem Rühren gefällt. Von Wichtigkeit ist es nun, vor der Filtration darauf zu achten, daß die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist. Das Zusammenballen und Absitzen des Niederschlages beschleunigt man durch wiederholtes Aufrühren. Filtriert man, bevor die Fällung sich vollkommen klar abgesetzt hatte, so besteht die Gefahr, daß aus dem Filtrat, auch wenn es anfangs klar erscheint, sich nach einigem Stehen noch Flocken von Zirkoniumkupferron abscheiden. Nach dem vollständigen Absitzen wird der Niederschlag filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und verglüht. Um eventuell entstandenes Oxysulfid zu zerstören, wird der Tiegelinhalt mit Salpetersäure befeuchtet und nach Wegdampfen der Säure noch einmal geglüht. Schließlich werden Zirkonium und Titan als Summe ihrer Oxyde zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des Titans[3] schließt man die geglühten Oxyde auf und bestimmt das Titan kolorimetrisch nach Weller.[4]

Um das noch fehlende Aluminium zu bestimmen, schließt man an diesen ersten Teil der Analyse noch eine zweite Kupferronfällung an, aber nach der modifizierten Arbeitsweise ohne Weinsäure.

50 ccm der Lösung werden neutralisiert, dann durch Zufügen von 20 ccm H_2SO_4 (1,84) und Verdünnen auf 400 ccm

3. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Titan in einer besonderen Probe der ursprünglichen Lösung, falls diese nicht infolge eines stärkeren Gehaltes an Eisen schon gefärbt ist, kolorimetrisch zu bestimmen.

4. Weller, Ztschr. f. analyt. Chem. 23 (1884) 410.

auf einen Säuregrad von 9,2 % Schwefelsäure gebracht und kalt durch langsames Zugeben von 35 ccm 6 %iger Kupferronlösung gefällt. Nach dem vollständigen Absitzen des Niederschlages wird dieser filtriet, ausgewaschen und verglüht. Man erhält auf diese Weise die Summe von $ZrO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3$. Der so gefundene Wert kann zur Kontrolle der ersten Bestimmung dienen. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, zum Sieden erhitzt und das Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyd abgeschieden.

Entsprechend dem füher Dargelegten liefert diese Aluminiumbestimmung zwar kein befriedigendes Resultat. Da in den natürlichen Zirkonmineralien aber nur sehr wenig Tonerde enthalten ist, hat dieser Fehler in der Aluminiumbestimmung kaum einen Einfluß auf das Gesamtergebnis der Analyse.

b) Praktische Beispiele.

Nach der vorherbeschriebenen Methode wurden folgende Mineralien analysiert.

Rohzirkonerde I.

		Bestimmung in weinsaurer Lösung	Bei Abwesenheit v. weins. Lösung
Kieselsäure	SiO_2	15,57 %	
Zirkonerde	ZrO_2	78,86 %	
Titansäure	TiO_2	= 0,56 %	80,28 %
Eisenoxyd	Fe_2O_3	1,39 %	
Tonerde	Al_2O_3		0,92 %
Glühverlust		2,81 %	

Aus der Vereinigung dieser zwei Bestimmungsreihen ergibt sich die folgende Zusammensetzung des Minerals:

Kieselsäure SiO_2	15,57 %
Zirkonerde ZrO_2	78,30 %
Titansäure TiO_2	0,56 %
Eisenoxyd Fe_2O_3	1,39 %
Tonerde Al_2O_3	0,92 %
Glühverlust	2,81 %
	99,55 %

Rohzirkonerde I.

Kieselsäure SiO_2		15,57 %
Zirkonerde ZrO_2	79,45 %	78,89 %
Titansäure TiO_2		0,56 %
Eisenoxyd Fe_2O_3		1,39 %
Tonerde Al_2O_3		0,89 %
Glühverlust		2,81 %
		100,11 %

Rohzirkonerde II.

	in Weinsäure-lösung	b. Abwesenheit v. Weinsäurelös.
Kieselsäure SiO_2	19,31 %	
Zirkonerde ZrO_2	72,79 %	76,54 %
Titansäure TiO_2	= 0,54 %	
Eisenoxyd Fe_2O_3	3,59 %	
Tonerde Al_2O_3		1,18 %
Glühverlust	2,91 %	

Gesamtergebnis:

Kieselsäure SiO_2	19,31 %
Zirkonerde ZrO_2	72,25 %
Titansäure TiO_2	0,54 %
Eisenoxyd Fe_2O_3	3,59 %
Tonerde Al_2O_3	1,18 %
Glühverlust	2,91 %
	99,78 %

Rohzirkonerde II.

Kieselsäure	SiO_2		19,31 %	20,08 %
Zirkonerde	ZrO_2	73,07 %	72,53 %	72,61 %
Titansäure	TiO_2		0,54 %	0,54 %
Eisenoxyd	Fe_2O_3		3,08 %	2,85 %
Tonerde	Al_2O_3		1,18 %	1,36 %
Glühverlust			2,91 %	2,91 %
			99,55 %	100,35 %

Kristallisierter Zirkon.

		Nach der Phosphatmethode	Theoretischer Gehalt von $ZrSiO_4$
Glühverlust		0,86 %	
Kieselsäure	SiO_2	32,94 %	32,97 %
Zirkonerde	ZrO_2	65,69 %	67,03 %
Eisenoxyd	Fe_2O_3	0,40 %	
Titansäure	TiO_2	0,0 %	
		99,89 %	

		Nach d. Kupferronmethode ohne Weinsäure		Nach d. Kupferronmethode mit Weinsäure	
Glühverlust		0,40 %		0,40 %	0,40 %
Kieselsäure	SiO_2	32,95 %		32,95 %	32,60 %
Eisenoxyd	Fe_2O_3	66,77 %		1,96 %	1,50 %
Zirkonerde	ZrO_2			64,57 %	65,63 %
Titansäure	TiO_2	0,0		0,0	0,0
		100,12 %		99,88 %	100,13 %

Anhang.

Die Analyse von Zirkonmineralien unter Anwendung von Kupferron nach James Browne.

James Browne hat sich gleichfalls mit der Abscheidung des Zirkoniums und Titans durch Kupferron beschäftigt und wendet das Kupferron auch in der quantitativen Analyse von Zirkonmineralien an. Die Arbeitsweise nach Browne ist aber wesentlich verschieden von dem Gang einer Analyse nach der in der vorliegenden Arbeit geschilderten Kupferronmethode.

Arbeitsweise nach J. Browne.

Die Substanz wird mit Soda aufgeschlossen und die Kieselsäure in üblicher Weise mit Schwefelsäure abgeschieden. Um größere Mengen Alkali aus der Lösung zu entfernen, werden die Basen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtriert, gewaschen, in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Salpetersäure oxydiert und die überschüssige Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt. Die Lösung wird neutralisiert, durch Zugeben von Schwefelsäure auf einen Säuregrad von 15 % H_2SO_4 gebracht und unter Kühlung mit Eiswasser und dauerndem Umrühren mit einer 6 %igen Kupferronlösung, die in großem Ueberschuß angewendet wird, gefällt. Es scheiden sich Zirkonium, Titan

und Eisen aus, während Aluminium, eventuell auch Mangan im Filtrat gelöst bleiben und hier nach der Zerstörung des Kupferrons (Eindampfen mit Salpetersäure) bestimmt werden.

Zur Trennung von Zirkonium, Titan und Eisen voneinander wird der Kupferronniederschlag verglüht, die Oxyde mit Bisulfat aufgeschlossen und das Eisen aus Tartratlösung als Sulfid abgeschieden. Im Filtrat wird die Weinsäure zerstört und dann Zirkonium und Titan entweder nach der Phosphatmethode, sehr ähnlich wie auch Schiötz es angibt, getrennt, oder aber man fällt die Hydroxyde von Zirkonium und Titan mit Ammoniak aus, verglüht sie, wägt sie, schließt mit Bisulfat auf, bestimmt das Titan kolorimetrisch und erfährt aus der Differenz den Gehalt an Zirkoniumoxyd.

Die nach dieser Methode ausgeführten Analysen ergaben, wie die Zahlenbeispiele von Browne zeigen, sehr gute Resultate. Der Nachteil der Methode besteht aber darin, daß die Arbeitsweise infolge der zweimaligen Zerstörung organischer Substanzen, des Kupferrons und der Weinsäure, sehr mühsam und langwierig ist. Diesen Mangel empfindet auch Browne, und er deutet an, daß die Methode eine bedeutende Vereinfachung erfahren würde, wenn der Kupferronniederschlag des Zirkoniums und Titans sich direkt durch Verglühen einwandfrei in das Oxyd überführen ließe.

Diese Tatsache erkannt und praktisch verwertet zu haben, bedeutet den Fortschritt der Kupferronmethode gegenüber der Methode von J. Browne.

Zusammenfassung.

I. Es wurde versucht, durch einige Aenderungen des Analysenganges die von Pape angegebene Phosphatmethode zu vereinfachen. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Es ist nicht zulässig, Zirkonium aus stärker Natriumsalze enthaltenden Lösungen mit Ammoniak als Hydroxyd abzuscheiden. Man erhält dabei infolge von Alkaliadsorption stets zu hohe Resultate.

2. Behandelt man eine Lösung von Zirkonium und Eisen mit Natrium oder Ammoniumthiosulfat, so fällt das Zirkoniumsalz quantitativ aus. Der Niederschlag schließt jedoch kleine Mengen Eisen ein. Durch Zersetzen des Niederschlages mit Salzsäure und nochmaliges Fällen mit Thiosulfat erzielt man nunmehr vollkommen eisenfreie Zirkoniumniederschläge.

3. Der Versuch, Zirkonium, Aluminium und Eisen mittels Thiosulfat von einander zu trennen, scheitert an der Unmöglichkeit, das Aluminium mittels Thiosulfat quantitativ abzuscheiden.

II. Es wurde die von Schiötz angegebene Phosphatmethode nachgeprüft.

1. Es ergab sich, daß die für Zirkoniumoxyd gefundenen Werte infolge von Alkaliadsorption etwa um ½ bis 1% zu hoch ausfallen. Bringt man diesen Fehler in Abzug, so wird die Methode immerhin für die Anwendung in der Technik von Bedeutung sein.

2. Es ist unmöglich, Thorium von Zirkonium in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd mit Phosphorsäure zu trennen, ebensowenig kann man die Phosphate von Thorium und Zirkonium auf Grund ihrer Löslichkeit in Mineralsäuren oder in Oxalsäure trennen.

3. Zur Bestimmung des Thoriums im Zirkonsand wird das Thorium nach Abscheidung der Kieselsäure als Oxalat gefällt. Das Filtrat der Thoriumfällung dient zur Bestimmung von Zirkonium, Eisen und Aluminium nach einer für die Analyse von Zirkonmineralien in Betracht kommenden Methode.

III. Fällung und Scheidung des Zirkoniums mit Kupferron.

1. Durch einen reichlichen Ueberschuß an Kupferron werden Zirkonium, Titan und Eisen quantitativ gefällt. Die Niederschläge sind selbst in Säuren stärkerer Acidität (z. B. 10 % H_2SO_4) vollkommen unlöslich.

2. Die Aluminiumverbindung des Kupferrons ist in Säuren unbeständig. Das Aluminium kann daher in saurer Lösung mittels Kupferron von Zirkonium, Titan und Eisen getrennt werden.

3. Die Gegenwart von Weinsäure hat auf die Kupferronfällung des Zirkoniums und Titans keinen Einfluß. Nach Abscheidung des Eisens als Sulfid aus weinsaurer Lösung kann man also, ohne die Weinsäure zu zerstören, Zirkonium und Titan mit Kupferron quantitativ fällen.

4. Beim Fällen aus schwefelwasserstoffreicher Lösung erhält man zu hohe Resultate für Zirkoniumoxyd. Der geglühte Niederschlag besteht neben Zirkoniumoxyd zum kleineren Teil aus Zirkoniumoxysulfid. Dieser Fehler wird jedoch durch Behandeln des Glühproduktes mit Salpetersäure behoben.

IV. Es wird auf Grund der gemachten Erfahrungen ein Weg zur quantitativen Analyse von Zirkonmineralien angegeben und das vorgeschlagene Verfahren an einigen praktischen Beispielen erprobt.

V. Im Vergleich zu dem von J. Browne angegebenen Verfahren erweist sich die Kupferronmethode als bedeutend einfacher und schneller durchführbar.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1917 bis September 1918 im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium der Herren Professor Dr. A. Rosenheim und Prof. Dr. R. J. Meyer in Berlin N. ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. J. Meyer danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets bekundetes Interesse und seine liebenswürdige Unterstützung.

Lebenslauf

Ich, Magdalene Hüniger, evangelischer Konfession und sachsen-altenburgischer Staatsangehörigkeit, wurde am 26. Juli 1896 zu Eisenberg S.-A. als Tochter des verstorbenen Gymnasialoberlehrers Hermann Hüniger und seiner verstorbenen Frau Adele geb. Gerhardt geboren. Ich besuchte die ersten Jahre die Höhere Töchterschule zu Halle a. Saale, dann die Auguste-Viktoria-Schule zu Charlottenburg und das sich an diese Anstalt anschließende Realgymnasium. Ostern 1915 bestand ich dort die Reifeprüfung. Seit dieser Zeit bin ich an der Universität zu Berlin immatrikuliert. Das chemische Verbandsexamen bestand ich am I. Chemischen Institut. In der Zeit vom November 1917 bis September 1918 war ich bei Herrn Prof. Dr. R. J. Meyer als Assistentin tätig.

Ich besuchte die Vorlesungen der Herren Professoren: Blasius, Diels, Dessoir, Dziobek, Gabriel, Grunmach, Haberlandt, Liebisch, Marcuse, R. J. Meyer, Riehl, Rosenheim, Rubens, F. E. Schulze, Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 25. Januar 1919.